

## COMPOSITION A BASE DE NANOPARTICULES OU DE NANOLATEX DE POLYMERES POUR LE SOIN DU LINGE

5 La présente invention a pour objet une composition pour le soin du linge ("textile care") à base de coton notamment, comprenant des nanoparticules ou un nanolatex de polymère non soluble dans les conditions d'utilisation directe et/ou indirecte en milieu aqueux ou humide de ladite composition.

10 On entend par soin du linge, la protection de ce dernier vis-à-vis de phénomènes de dégradation physique ou chimique et/ou l'apport à celui-ci de bénéfices comme des propriétés d'adoucissage et/ou d'antifroissage.

15 Le nettoyage du linge en machine conduit à une dégradation physique et chimique des fibres et tout particulièrement des fibres de coton. L'alcalinité délivrée par les détergents ainsi que certains composés spécifiques comme les substances oxydantes (perborate, percarbonate) ou certains enzymes peuvent être à l'origine de la dégradation chimique des fibres de coton. Mais c'est généralement la conjonction des actions chimiques et mécaniques qui conduit à une dégradation des fibres. L'action mécanique est produite lors du lavage, du rinçage, de l'essorage ou du séchage, lorsque ce dernier a lieu dans un sèche-linge. Cette dégradation des fibres conduit à la formation de fibrilles à la surface du textile qui donnent finalement une perte d'éclat des textiles colorés. Cette dégradation induit également une diminution de la résistance du textile qui à l'extrême peut conduire à un déchirement des tissus. Cette dégradation des textiles peut être évaluée quantitativement soit par une perte des couleurs des textiles colorés ou par une diminution de l'énergie de rupture du textile. Il est en générale nécessaire de procéder à 10 à 20 lavages cumulés en machine pour percevoir ce type de dégradation.

20 Le nettoyage en machine lave linge qui comporte systématique une opération d'essorage conduit également à un linge froissé qui est accentué lors du séchage, notamment par la formation de liaisons hydrogènes inter-fibres. Une opération de repassage est donc nécessaire pour obtenir un aspect présentable du linge.

25 Afin de réduire la dégradation des fibres lors du lavage ou du rinçage, les fournisseurs de produits chimiques ou de détergents ont eu recours à des modifications de formules détergentes ou à l'utilisation de certains additifs spécifiques.

30 On peut citer en particulier des détergents ne comprenant pas de système oxydant, mais qui présentent des capacités de nettoyage diminuées.

Des composés à base de silicone ont également été utilisés et en particulier des silicones aminés (US-A-4,585,563 ; WO 92/07927 ; WO 98/39401).

La demanderesse a trouvé que l'utilisation, dans des compositions pour le traitement du linge notamment à base de coton, de nanoparticules ou de nanolatex de polymères non solubles permettait d'éviter la dégradation du linge et/ou apportait à celui-ci des propriétés d'antifroissage et/ou d'adoucissage.

De telles compositions peuvent être notamment des compositions pour le lavage et/ou le rinçage et/ou l'adoucissage du linge, pour le détachage du linge avant lavage ("prespotting"), pour le séchage du linge humide en sèche-linge ou pour le repassage du linge.

Par nanoparticules de polymère, on entend, selon l'invention, des particules de diamètre de l'ordre de 10 à 500 nm, de préférence de préférence de 20 à 300 nm, tout particulièrement de 20 à 100 nm, encore plus particulièrement de 20 à 50 nm.

Par nanolatex de polymère, on entend une dispersion aqueuse stable de nanoparticules solides de polymère présentant une taille moyenne de l'ordre 10 à 500 nm, de préférence de préférence de 20 à 300 nm, tout particulièrement de 20 à 100 nm, encore plus particulièrement de 20 à 50 nm. Une telle dispersion présente en général un extrait sec de l'ordre de 10 à 50% en poids, de préférence de l'ordre de 20 à 40% en poids.

Un premier objet de l'invention consiste en une composition pour le soin du linge ("fabric care"), caractérisée en ce qu'elle comprend des nanoparticules ou au moins un nanolatex d'au moins un polymère (P) non soluble dans les conditions d'usage ("working conditions") en milieu aqueux ou humide de ladite composition.

Un deuxième objet de l'invention consiste en un procédé pour soigner le linge par traitement de ce dernier à l'aide d'une composition, en milieu aqueux ou humide, comprenant des nanoparticules ou au moins un nanolatex d'au moins un polymère (P) non soluble dans ledit milieu.

Un troisième objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans une composition pour le traitement du linge en milieu aqueux ou humide de nanoparticules ou d'au moins un nanolatex d'au moins un polymère (P) non soluble dans ledit milieu, comme agent de soin pour le linge.

La forme de la composition et les conditions d'usage (ou de traitement) peuvent être multiples.

Ladite composition peut se présenter

\* sous forme d'un solide (poudre, granulés, tablettes ...) ou d'une dispersion aqueuse concentrée, mis en contact avec le linge à traiter, après dilution dans l'eau ;

5 \* sous forme d'une dispersion concentrée préalablement déposée sur le linge sec à traiter avant dilution dans l'eau ;

\* sous forme d'une dispersion aqueuse à déposer directement sur le linge sec à traiter sans dilution ou d'un support solide (bâton) comprenant lesdites nanoparticules ou ledit nanolatex, à appliquer directement sur le linge sec à traiter ;

10 \* sous forme d'un support solide insoluble comprenant lesdites nanoparticules ou ledit nanolatex de polymère (P) mis en contact directement avec le linge à traiter à l'état humide.

Ainsi la composition de l'invention peut être :

- 15 - une formulation détergente solide ou liquide susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel ;
- une formulation rinçante et/ou adoucissante liquide susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage et/ou d'adoucissage ;
- 20 - un matériau solide, textile notamment, comprenant lesdites nanoparticules ou ledit nanolatex, destiné à être mis en contact avec du linge humide dans un sèche-linge (ledit matériau solide est appelé ci-après "additif de séchage") ;
- une formulation aqueuse de repassage ;
- 25 - un additif de lavage ("prespotter") destiné à être déposé sur le linge sec préalablement à une opération de lavage à l'aide d'une formulation détergente contenant ou ne contenant pas lesdites nanoparticules ou ledit nanolatex (ledit additif est appelé ci-après "additif de lavage").

La composition de l'invention est particulièrement bien adaptée au soin du linge, notamment à base coton, en particulier contenant au moins 35% de coton.

30 D'une manière préférentielle, ledit polymère (P) présente une température de transition vitreuse  $T_g$  de l'ordre de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $150^{\circ}\text{C}$ , de préférence de l'ordre de  $0$  à  $100^{\circ}\text{C}$ , tout particulièrement de l'ordre de  $10$  à  $80^{\circ}\text{C}$ .

Le terme "polymère" signifie aussi bien un homopolymère qu'un copolymère dérivé de deux ou plusieurs monomères.

35 Pour une bonne réalisation de l'invention, ledit polymère (P) comprend :  
 - des unités monomères (N) hydrophobes non chargées ou non-ionisables au pH d'usage de la composition de l'invention,

- éventuellement au moins une unité monomère (F) hydrophile choisie parmi les unités monomères

\* (F1) cationiques ou cationisables au pH d'usage de ladite composition,

\* (F2) amphotères au pH d'usage de ladite composition,

5 \* (F3) anioniques ou anionisables au pH d'usage de ladite composition,

\* (F4) non chargées ou non-ionisables, à caractère hydrophile, au pH d'usage de ladite composition,

\* ou leurs mélanges

- et éventuellement au moins une unité réticulante (R)

10 D'une manière préférentielle, lesdites unités monomères (N) et (F) dérivent de monomères  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés.

D'une manière préférentielle, lesdites unités monomères (R) dérivent de monomères diéthyléniquement insaturés.

15 La masse molaire moyenne dudit polymère (mesurée par chromatographie de perméation de gel (GPC) THF et exprimée en équivalents polystyrène) peut être de préférence d'au moins 20 000.

A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophobes (N), on peut mentionner :

- les monomères vinylaromatiques tels que styrène, vinyltoluène...
- 20 • les alkylesters d'acides  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle ...
- les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acétates, propionates, versatates de vinyle ou d'allyle
- les nitriles  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés comme l'acrylonitrile ...

25 A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables, on peut mentionner :

- les N,N(dialkylamino $\omega$ alkyl)amides d'acides carboxyliques  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés comme le N,N-diméthylaminométhyl acrylamide ou méthacrylamide, le N,N-diméthylaminoéthyl acrylamide ou méthacrylamide, le N,N-diméthylamino-3-propyl acrylamide ou méthacrylamide, le N,N-diméthylaminobutyl acrylamide ou méthacrylamide
- 30 • les aminoesters  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés comme le diméthyl aminoéthyl méthacrylate (DMAM), diméthyl aminopropyl méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthylméthacrylate, le dipentylaminoéthylméthacrylate
- 35 • des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl formamide, le N-vinyl acétamide, ... qui engendrent des fonctions amines primaires par simple hydrolyse acide ou basique.

A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophiles (F2) amphotères, on peut mentionner :

- la N,N-diméthyl-N-méthacryloyloxyéthyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium sulfobétaïne (SPE de RASCHIG), la N,N-diméthyl-N-(2-méthacrylamidoéthyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium bêtaïne (SPP de RASCHIG), la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolidium bêtaïne, la 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium bêtaïne (SPV de RASCHIG),
- les dérivés de la réaction de quaternisation des N(dialkylamino $\omega$ alkyl)amides d'acides carboxyliques  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés, comme le N,N-diméthylaminométhyl acrylamide ou méthacrylamide, le N,N-diméthylamino-3-propyl acrylamide ou méthacrylamide, ou des aminoesters éthyléniquement insaturés comme le ditertiobutylaminoéthylméthacrylate, le dipentylaminoéthylméthacrylate, par un chloroacétate de métal alcalin (sodium en particulier) ou de propane sulfone.

A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables, on peut mentionner :

- des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides ou anhydrides carboxyliques  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés, les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, fumarique, itaconique, N-méthacroyl alanine, N-acryloyl-hydroxy-glycine et leurs sels hydrosolubles
- des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfooxyéthyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allyl sulfonique, le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoéthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
- des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique,... les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle (Empicryl 6835 de RHODIA) et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles
- des monomères  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés précurseurs de fonction(s) anionique(s), tels que ceux dont l'hydrolyse engendre des fonctions carboxylates (acrylate de tertibutyle, acrylate de diméthyl aminoéthyle, anhydride maléique, ...)

A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables, on peut mentionner :

- les hydroxyalkylesters d'acides  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle...
- les amides d'acides  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le N,N-diméthyl méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ...
- 5 • les monomères  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène  $\alpha$ -méthacrylates (BISOMER S20W, S10W, ... de LAPORTE) ou  $\alpha,\omega$ -diméthacrylates, le SIPOMER BEM de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène  $\omega$ -béhényle), le SIPOMER SEM-25 de
- 10 RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène  $\omega$ -tristyrylphényle) ...
- les monomères  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisé, peut être hydrolysé pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique
- 15 • les monomères  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle (Sipomer WAM II de RHODIA).

A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités réticulantes (R), on peut mentionner :

- 20 • le divinylbenzène
- le diméthacrylate d'éthylène glycol
- le méthacrylate d'allyle
- le méthylène bis (acrylamide)
- le glyoxal bis (acrylamide).

25 Lesdits polymères (P) peuvent être obtenus d'une manière connue par polymérisation radicalaire en milieu aqueux des monomères éthyléniquement insaturés. Lesdits nanolatex peuvent être notamment obtenus par polymérisation radicalaire en émulsion dans l'eau.

30 Des procédés permettant d'obtenir des latex nanoparticulaires de faible diamètre sont décrits dans Colloid Polym. Sci. 266:462-469 (1988) et dans Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 89. No 1, September 1982 pages 185 et suivantes. Un mode de préparation de latex de particules de taille moyenne inférieure à 100 nm, notamment de taille moyenne allant de 1 à 60 nm, tout particulièrement de 5 à 40 nm est décrit dans EP-A-644 205.

35 Le choix et les quantités relatives du ou des monomères dont dérivent la ou les unités (N), (F) et (R) du polymère (P) sont tels que ledit polymère (P) présente une température de transition vitreuse  $T_g$  de l'ordre de - 40°C à 150°C, de préférence de l'ordre de 0 à 100°C, tout particulièrement de l'ordre

de 10 à 80°C, et reste insoluble dans les conditions d'usage de la composition de l'invention.

Selon l'invention, ledit polymère (P) est considéré comme insoluble lorsque moins de 15%, de préférence moins de 10 % de son poids est soluble dans le milieu aqueux ou humide d'utilisation de la composition de l'invention, c'est-à-dire notamment dans les conditions de température et de pH dudit milieu.

Le pH d'utilisation de la composition de l'invention peut aller d'environ 2 à environ 12, selon l'usage recherché.

Lorsqu'il s'agit

- 10 - d'une formulation détergente, le pH du bain lessiviel est généralement de l'ordre 7 à 11, préférentiellement de 8 à 10,5 ;
- d'une formulation rinçante et/ou adoucissante, le pH du bain de rinçage et/ou d'adoucissage est généralement de l'ordre 2 à 8 ;
- d'un additif de séchage, le pH à considérer est celui de l'eau résiduelle, qui
- 15 peut être de l'ordre 2 à 9 ;
- d'une formulation aqueuse de repassage, le pH de ladite formulation est généralement de l'ordre 5 à 9 ;
- d'un additif de lavage ("prespotter"), le pH à considérer est celui du pH du bain lessiviel de l'opération suivante de lavage, à savoir de l'ordre 7 à 11,
- 20 préférentiellement de 8 à 10,5.

Pour une bonne réalisation de l'invention, au moins 70% de la masse totale dudit polymère (P) est formée d'unité(s) hydrophobes (N).

Lorsque des unités hydrophiles (F) sont présentes, celles-ci ne représentent, de préférence, pas plus de 30% de la masse totale du polymère (P).

Lorsque des unités réticulantes (R) sont présentes, celles-ci ne représentent généralement pas plus de 20%, de préférence pas plus de 10%, tout particulièrement pas plus de 5% de la masse totale du polymère (P).

- Un premier mode de réalisation de l'invention consiste en une composition (C1) comprenant des nanoparticules ou au moins un nanolatex d'au moins un polymère (P1) non chargé ou non-ionisable comprenant
- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
  - éventuellement au moins 1% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables
  - 35 • éventuellement pas plus de 20% de son poids d'unités réticulantes (R) non chargées ou non-ionisables.

Préférentiellement, selon ce premier mode de réalisation, ledit polymère (P1) non chargé ou non-ionisable comprend :

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- de 3 à 30% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables
- éventuellement pas plus de 20%, de préférence pas plus de 10% de son poids d'unités réticulantes (R) non chargées ou non-ionisables.

Ledit polymère (P1) non chargé ou non-ionisable peut être mis en œuvre dans tous les types de compositions pour le soin du linge mentionnées ci-dessus dont le pH d'usage peut aller de 2 à 12, à savoir, formulations détergentes, formulations de rinçage et/ou d'adoucissage, additifs de séchage, formulations aqueuses de repassage ou additifs de lavage.

Un deuxième mode de réalisation de l'invention consiste en une composition (C2) comprenant des nanoparticules ou au moins un nanolatex d'au moins un polymère (P2) présentant des unités anioniques ou anionisables et exempt d'unités cationiques ou cationisables, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 1% de son poids, de préférence de 3 à 30% de son poids, tout particulièrement de 1 à 20% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables
- éventuellement pas plus de 29% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables.

Ledit polymère (P2) peut être mis en œuvre dans les compositions pour le soin du linge à caractère non cationique, à savoir, formulations détergentes, additifs de séchage, formulations aqueuses de repassage ou additifs de lavage.

Un troisième mode de réalisation de l'invention consiste en une composition (C3) comprenant des nanoparticules ou au moins un nanolatex d'au moins un polymère (P3) présentant des unités amphotères, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 0,1% de son poids, de préférence pas plus de 20% de son poids, tout particulièrement pas plus de 10 % de son poids d'unités monomères hydrophiles (F2) amphotères
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables,

l'ensemble des unités monomères hydrophiles (F) représentant de préférence au moins 1% du poids du polymère (P3), et le rapport molaire des charges cationiques au charges anioniques pouvant aller de 1/99 à 80/20 selon l'utilisation recherchée de ladite composition (C3).

Ledit polymère (P3) présentant un rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques allant de 1/99 à 80/20 peut être mis en œuvre dans les additifs de séchage et les formulations aqueuses de repassage.

- 5 Ledit polymère (P3) présentant un rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques allant de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50, peut en outre être mis en œuvre dans les formulations détergentes et les additifs de lavage.

10 Un quatrième mode de réalisation de l'invention consiste en une composition (C4) comprenant des nanoparticules ou au moins un nanolatex d'au moins un polymère (P4) présentant à la fois des unités cationiques ou cationisables et des unités anioniques ou anionisables, comprenant

- 15
- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
  - des unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables
  - des unités monomères hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables
  - 20 • éventuellement des unités monomères hydrophiles (F2) amphotères
  - éventuellement des unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables,

20 l'ensemble des unités monomères hydrophiles (F) représentant de préférence au moins 1% du poids du polymère (P4), et le rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques pouvant aller de 1/99 à 80/20 selon l'utilisation recherchée de ladite composition (C4).

Ledit polymère (P4) présentant un rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques allant de 1/99 à 80/20 peut être mis en œuvre dans les additifs de séchage et les formulations aqueuses de repassage.

- 25 Ledit polymère (P4) présentant un rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques allant de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50, peut en outre être mis en œuvre dans les formulations détergentes et les additifs de lavage.

30 Un cinquième mode de réalisation de l'invention consiste en une composition (C5) comprenant des nanoparticules ou au moins un nanolatex d'au moins un polymère (P5) présentant des unités cationiques ou cationisables et exempt d'unités anioniques ou anionisables, comprenant

- 35
- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
  - au moins 1% de son poids, de préférence de 3 à 30% de son poids, tout particulièrement de 1 à 10% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables
  - éventuellement pas plus de 20% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables.

Ledit polymère (P5) peut être mis en œuvre dans tous les types de compositions pour le soin du linge mentionnées ci-dessus dont le pH d'usage peut aller de 2 à 12, à savoir, formulations détergentes, formulations de rinçage et/ou d'adoucissage, additifs de séchage, formulations aqueuses de repassage ou additifs de lavage.

D'une manière toute préférentielle, lorsque la composition (C5) est une composition détergente, lesdites unités monomères (F1) sont des unités cationisables dérivées d'au moins un monomère cationisable présentant un pKa inférieur à 11, de préférence inférieur à 10,5.

A titre d'exemples de nanoparticules ou nanolatex de polymère (P), on peut citer notamment les nanoparticules ou nanolatex des copolymères présentant des unités dérivées de

\* méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère

\* méthacrylate de méthyle / éthylène glycol diméthacrylate / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère

\* styrène / divinylbenzène / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 100 à 140°C, selon la composition dudit polymère

\* styrène / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère

\* Veova 10 (versatate en C<sub>10</sub> de vinyle) / méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère

\* méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate / acide méthacrylique / N,N-diméthyl-N-méthacryloyloxyéthyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium sulfobétaïne (SPE de RASCHIG), dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère

\* méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate / acide méthacrylique / acide vinyl phosphonique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère

\* méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate / acide méthacrylique / Empicryl 6835 de RHODIA, dont la température de

transition vitreuse  $T_g$  peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère.

La quantité des nanoparticules ou de nanolatex de polymère (P) présente dans la composition de soin selon l'invention peut aller de 0,05 à 10 % en sec du poids de ladite composition en sec, et ce en fonction de l'application recherchée.

Ainsi, ledit polymère (P) peut être mis en œuvre comme suit :

% de des nanoparticules ou nanolatex de polymère (P) (en sec)	dans une composition de soin selon l'invention utilisée comme
0,05 – 5 de préférence 0,1 – 3	formulation détergente
0,05 – 3 de préférence 0,1 – 2	Formulation de rinçage et/ou adoucissage
0,05 – 10 de préférence 0,1 – 5	additif de séchage
0,05 – 10 de préférence 0,1 – 5	Formulation de repassage
0,05 – 10 de préférence 0,1 – 5	additif de lavage

D'autres constituants peuvent être présents, à côté des nanoparticules ou du nanolatex de polymère (P), dans la composition de soin selon l'invention. La nature de ces constituants est fonction de l'usage recherché de ladite composition.

Ainsi, lorsqu'il s'agit d'une formulation détergente, pour le lavage du linge, celle-ci comprend généralement :

- au moins un agent tensioactif naturel et/ou synthétique,
- au moins un adjuvant de détergence ("builder")
- éventuellement un agent ou un système oxydant,
- et une série d'additifs spécifiques.

La formulation détergente peut comprendre des agents tensioactifs en une quantité correspondant à environ 3 à 40% en poids par rapport à la formulation détergente, agents tensioactifs tels que

Agents tensioactifs anioniques

. les alkylesters sulfonates de formule  $R-CH(SO_3M)-COOR'$ , où R représente un radical alkyle en C<sub>8</sub>-20, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>1</sub>-

C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...). On peut citer tout

- 5 particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> ;  
 . les alkylsulfates de formule ROSO<sub>3</sub>M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), présentant en moyenne de  
 10 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;  
 . les alkylamides sulfatés de formule RCONHR'OSO<sub>3</sub>M où R représente un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP),  
 15 présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;  
 . les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylbenzènesulfonates en C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de  
 20 paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates ; le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-,  
 25 triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...) ;

Agents tensioactifs non-ioniques

- . les alkylphénols polyoxyalkylés (polyoxyéthylés, polyoxypropylés, polyoxybutylés) dont le substituant alkyle est en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et contenant de 5 à  
 30 25 motifs oxyalkylés ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;  
 . les glucosamide, glucamide, glycérolamide ;  
 . les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylés (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les  
 35 TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4, commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy. ;

- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène, le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;
- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène, le composé
- 5 résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;
- . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> éthyl dihydroxy éthylamines ;
- . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;
- 10 . les amides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> ;
- . les acides gras éthoxylés ;
- . les amides gras éthoxylés ;
- . les amines éthoxylées.

Agents tensioactifs amphotères et zwitterioniques

- 15 . les alkyl diméthylbétaïnes, les alkylamidopropyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthylsulfobétaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines ;
- . les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone.

- 20 Les adjuvants de détergence ("builders") améliorant les propriétés des agents tensioactifs, peuvent être mis en œuvre en quantités correspondant à environ 5-50%, de préférence à environ 5-30% en poids pour les formules détergentes liquides ou à environ 10-80%, de préférence 15-50% en poids pour les formules détergentes en poudres, adjuvants de détergence tels que :

25 Adjuvants de détergence inorganiques

- . les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines
- . les tetraborates ou les précurseurs de borates ;
- . les silicates, en particulier ceux présentant un rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de l'ordre de
- 30 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839 ;
- . les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux ;
- . les cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) riches en atomes de silicium sous forme Q2 ou Q3, décrits dans EP-A-488 868 ;
- 35 . les aluminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X... ; la zéolithe A de taille de particules de l'ordre de 0,1-10 micromètres est préférée.

Adjuvants de détergence organiques

les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates...);

les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles tels que :

- 5 - les éthers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels);
- les éthers hydroxypolycarboxylates;
- l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels;
- 10 - les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates);
- les acides alkyl C5-C20 succiniques et leurs sels(2-dodécénylsuccinates, lauryl succinates);
- les esters polyacétals carboxyliques;
- 15 - l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels;
- les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique;
- les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique ou d'autres acides aminés.

20 La formulation détergente peut comprendre en outre au moins un agent de blanchiment libérant de l'oxygène comprenant un percomposé, de préférence un persel.

Ledit agent de blanchiment peut être présent en une quantité correspondant à environ 1 à 30%, de préférence de 4 à 20% en poids par rapport à la formulation détergente.

25 Comme exemples de percomposés susceptibles d'être utilisés comme agents de blanchiment, il convient de citer notamment les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté; les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de sodium.

Les agents de blanchiment préférés sont le perborate de sodium, mono- ou tétrahydraté et/ou le carbonate de sodium peroxyhydraté.

35 Lesdits agents sont généralement associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique, en une quantité correspondant à environ 0,1 à 12%, de préférence de 0,5 à 8% en poids par rapport à la formulation détergente. Parmi ces activateurs, on peut mentionner, la tétraacétylméthylènediamine, la tétraacétylméthylènediamine, le

tétraacétylglycoluryle, le p-acétoxybenzènesulfonate de sodium, le pentaacétylglucose, l'octaacétyllactose.

- Peuvent également être mentionnés des agents de blanchiment non oxygénés, agissant par photoactivation en présence d'oxygène, agents tels que
- 5 les phthalocyanines d'aluminium et/ou de zinc sulfonées.

La formulation détergente peut comprendre en outre des agents anti-salissure ("soil release"), anti-redéposition, chélatants, dispersants, de fluorescence, supprimeurs de mousse, adoucissants, des enzymes et autres additifs divers.

10 Agents anti-salissures

Ils peuvent être mis en œuvre en quantités d'environ 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et plus préférentiellement de l'ordre de 0,2-3% en poids.

On peut citer plus particulièrement les agents tels que :

- 15 . les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose ;
- . les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylènes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048) ;
- 20 . les alcools polyvinyliques ;
- . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène téréphtalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence
- 25 de l'ordre de 1/1 à 9/1, les polyoxyéthylène téréphtalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;
- . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2-propylènediol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451) ;
- 30 . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896) ;
- 35 . les copolymères polyesters sulfonés dérivés d'acide, anhydride ou diester téréphtalique, isophtalique et sulfoisophtalique et d'un diol (FR-A-2 720 399).

Agents anti-redéposition.

Ils peuvent être mis en œuvre en quantités généralement d'environ 0,01-10% en poids pour une formulation détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une formulation détergente liquide.

- 5 On peut citer notamment les agents tels que :
- . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984) ;
  - . la carboxyméthylcellulose ;
  - . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol
- 10 (FR-A-2 236 926) ;
- . les polyvinylpyrrolidones.

Agents chélatants

- 15 Les agents chélatants du fer et du magnésium, peuvent être présents en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids.

On peut mentionner entre autres :

- . les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetétraacétates, hydroxyéthyléthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates ;
  - . les aminophosphonates tels que les nitrilotris-(méthylèneglycolphosphonates) ;
- 20 . les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxy-disulfobenzènes.

Agents dispersants polymériques.

Ils peuvent être présents en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que

- 25 . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mésoaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique, et tout
- 30 particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)
- . les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000.

Agents de fluorescence (brighteners).

- 35 Ils peuvent être présents en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que : les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumarique, acide cinnamique, azoles, methinecyanines, thiophènes... ("The production and

application of fluorescent brightening agents" - M. Zahradnik, publié par John Wiley & Sons, New York -1982).

#### Agents supprimeurs de mousses.

Ils peuvent être présents en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids,

5 agents tels que :

. les acides gras monocarboxyliques en C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou alcanolamines, les triglycérides d'acides gras ;

. les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires ;

10 . les N-alkylaminotriazines ;

. les monostéarylphosphates, les monostéarylalcoolphosphates ;

. les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des particules de silice.

#### Agents adoucissants

15 Ils peuvent être présents en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles.

#### Enzymes

Elles peuvent être présentes en une quantité pouvant aller jusqu'à 5 mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3 mg d'enzyme active /g de formulation détergente, enzymes telles que :

20 . les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3 553 139,

US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868).

#### Autres additifs

On peut citer entre autres :

25 . des agents tampons,

. des parfums,

. des pigments.

La formulation détergente peut être mise en œuvre, notamment en lave-linge, à raison de 0,5g/l à 20g/l, de préférence de 2g/l à 10g/l pour réaliser des opérations de lavage à une température de l'ordre de 25 à 90 °C.

30

Un deuxième mode de mise en œuvre de la composition de soin de l'invention, consiste en une formulation aqueuse liquide de rinçage et/ou d'adoucissage du linge.

Celle-ci peut être mise en œuvre à raison de 0,2 à 10g/l, de préférence de 2 à 10g/l.

35

A côté des nanoparticules ou du nanolatex de polymère (P) peuvent être présents d'autres constituants du type

- associations d'agents tensioactifs cationiques (diester de triéthanolamine quaternisé par du diméthylsulfate, N-méthylimidazoline tallow ester méthyl sulfate, chlorure de dialkyldiméthylammonium, chlorure d'alkylbenzyldiméthylammonium, sulfate de méthyle et d'alkylimidazolinium, sulfate de méthyle et de méthyl-bis(alkylamidoéthyl)-2 - hydroxyéthylammonium...) en quantité pouvant aller de 3 à 50%, de préférence de 4 à 30% de ladite formulation éventuellement associés à des tensioactifs non ioniques (alcools gras éthoxylés, alkylphénols éthoxylés ...) en quantité pouvant aller jusqu'à 3% ;
- azurants optiques (0,1 à 0,2%);
- éventuellement agents anti-transfert de couleur (polyvinylpyrrolidone, polyvinylloxazolidone, polyméthacrylamide... 0,03 à 25%, de préférence 0,1 à 15%)
- colorants,
- parfums,
- solvants, notamment des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, éthylèneglycol, glycérine)
- limiteurs de mousse.

Un troisième mode de mise en œuvre de la composition de soin de l'invention, consiste en un additif de séchage du linge dans une machine séchante appropriée.

Ledit additif comprend un support solide flexible constitué par exemple par une bande de textile tissé ou non-tissé, une feuille de cellulose, comprenant des nanoparticules ou imprégnée dudit nanolatex de polymère (P) ; ledit additif est introduit au séchage dans le linge humide à sécher à une température de l'ordre de 50 à 80 °C pendant 10 à 60 minutes.

Ledit additif peut en outre comprendre des agents adoucissants cationiques (jusqu'à 99%) et des agents anti-transfert de couleurs (jusqu'à 80%) tels que ceux mentionnés ci-dessus.

Un quatrième mode de mise en œuvre de la composition de soin de l'invention, consiste en une formulation de repassage qui peut être pulvérisée directement sur le linge sec avant l'opération de repassage.

Ladite formulation peut en outre contenir des polymères à base de silicone (de 0,2 à 5%), des agents tensioactifs non-ioniques (de 0,5 à 5%) ou anioniques (de 0,5 à 5%), des parfums (0,1 à 3%), des dérivés cellulosiques (0,1 à 3%) comme l'amidon ; la pulvérisation de ladite formulation sur le linge permet de faciliter le repassage et de limiter le froissage du linge au porté.

Un cinquième mode de mise en œuvre de la composition de soin de l'invention, consiste en un additif de lavage ("prespotter") se présentant sous forme d'une dispersion aqueuse ou d'un solide (bâton).

A côté des nanoparticules ou du nanolatex de polymère (P) peuvent être

- 5 présents d'autres constituants du type
  - tensioactifs anioniques tels que ceux déjà mentionnés ci-dessus, en quantité d'au moins 5% du poids de la composition
  - tensioactifs non-ioniques tels que ceux déjà mentionnés ci-dessus, en quantité pouvant aller de 15% à 40% du poids de la composition
- 10 - des hydrocarbures aliphatiques, en quantité pouvant aller de 5% à 20% du poids de la composition.

Un deuxième objet de l'invention consiste en un procédé pour soigner le linge par traitement de ce dernier à l'aide d'une composition, en milieu aqueux

- 15 ou humide, comprenant au moins des nanoparticules ou un nanolatex d'au moins un polymère (P) non soluble dans ledit milieu.

Le type de composition, ainsi que les quantités de polymère (P) et autres additifs pouvant être mis en œuvre, ont déjà été mentionnés ci-dessus.

Un troisième objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans une composition pour le traitement du linge en milieu aqueux ou humide, de nanoparticules ou d'au moins un nanolatex d'au moins un polymère (P) non soluble dans ledit milieu, comme agent de soin pour le linge.

- 20 Le type de composition, ainsi que les quantités de polymère (P) et autres additifs pouvant être mis en œuvre, ont déjà été mentionnés ci-dessus.

- 25 Lesdites nanoparticules ou ledit nanolatex protègent le linge notamment de la dégradation physique ou chimique et/ou apporte à celui-ci des bénéfices comme des propriétés d'adoucissage et/ou d'antifroissage.

Les diamètres des nanoparticules ou des nanolatex de polymère selon

- 30 l'invention, peuvent être déterminés de manière bien connue par diffusion de la lumière ou par microscope électronique de transmission.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

5

Les latex de polymère (P) mis en œuvre pour la réalisation des formulations des exemples de l'invention sont les latex (I) et (II) suivants

10

latex (I) de

\* méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate /  
acide méthacrylique / N,N-diméthyl-N-méthacryloyloxyéthyl-N-(3-sulfopropyl)  
ammonium sulfobétaïne (SPE de RASCHIG)

15

selon un rapport en masse entre les différents monomères de

42,3 / 35,4 / 15,8 / 4,2 / 2,2

dont la température de transition vitreuse Tg est de l'ordre de 41°C

présentant une taille moyenne de particules de l'ordre de 35 à 45 nm

20

(détermination par diffusion de la lumière à l'aide d'un appareil Zetasizer de  
Malvern Instrument) et présentant un extrait sec de l'ordre de 30%.

latex (II) de

\* méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate /  
acide méthacrylique,

25

selon un rapport en masse entre les différents monomères de

37/55/5/3

dont la température de transition vitreuse Tg est de l'ordre de 17°C

présentant une taille moyenne de particules de l'ordre de 30 à 35 nm

30

(détermination par diffusion de la lumière à l'aide d'un appareil Zetasizer de  
Malvern Instrument) et présentant un extrait sec de l'ordre de 30%.

09901679.074101

**Exemple 1****Formulation détergente**

<b>Formulation</b>	<b>(A) avec P</b>	<b>(B) couleur sans P</b>	<b>(C) sans P</b>
<b>Constituants</b>	<b>% en poids</b>	<b>% en poids</b>	<b>% en poids</b>
NaTPP	40		
Zéolite 4A	0	25	25
Silicate 2 SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O	5	5	5
Carbonate de sodium	5	15	15
Copolymère acrylate / maléate Sokalan CP5 (BASF)	0	5	5
Sulfate de sodium	8	21	8
CMC blanose 7MXF (HERCULES)	1	1	1
Perborate monohydraté	15	0	15
TAED granulé	5	0	5
Tensioactif anionique Laurylbenzène sulfate (Nansa)	6	8	6
Tensioactif non ionique Symperonic A3 (alcool éthoxylé 3 OE - ICI)	3	5	3
Tensioactif non ionique Symperonic A9 (alcool éthoxylé 9 OE ICI)	9	11	9
Enzymes (espérases, amylases, cellulase, protéase)	0,5	0,5	0,5
Parfums	1	1	1
Latex (I) (% en sec)	1,0	1,0	1,0
Polyvinylpyrrolidone	0	1	0
Copolyester sulfoné antisalissure REPEL O TEX PF 594 de Rhodia	0,5	0,5	0,5

- 5 On réalise une opération de lavage dans un appareil de laboratoire Tergotomètre bien connu dans la profession des formulateurs de compositions détergentes. L'appareil simule les effets mécaniques et thermiques des machines à laver de type américain à pulsateur, mais grâce à la présence de 6 pots de lavage, il permet de réaliser des séries d'essais simultanés avec une
- 10 économie de temps appréciable.

On découpe des éprouvettes de coton désapprêté de dimensions 25X25 cm.

Les éprouvettes de coton sont d'abord repassées afin d'avoir toutes le même niveau de froissage avant lavage.

Elles sont ensuite lavées à l'aide de la formulation détergente ci-dessus contenant le latex (I) et rincées 1 fois, dans les conditions suivantes :

- nombre d'éprouvettes par pot du Tergotomètre : 2
- volume d'eau : 1 litre
- eau de dureté française 30°TH obtenue par dilution appropriée d'eau minérale de marque Contrexéville®
- concentration en lessive : 5 g/l
- température de lavage : 40°C
- durée du lavage : 20 min
- vitesse d'agitation du Tergotomètre : 100 RPM
- rinçage à l'eau froide (environ 30°TH)
- durée de rinçage : 5 minutes

Les éprouvettes sont ensuite froissées sous une presse de 3kg pendant 20 secondes, puis mises à sécher verticalement pendant une nuit.

La même opération est réalisée à l'aide de la même formulation détergente mais exempte de latex (I).

On réalise ensuite une photographie numérique en couleur des éprouvettes sèches, qui est ensuite transformée en 256 niveaux de gris (échelle de gris de 0 à 255).

On compte le nombre de pixels correspondant à chaque niveau de gris.

Pour chaque histogramme obtenu, on mesure l'écart type  $\sigma$  de la distribution du niveau de gris.

$\sigma_1$  correspond à l'écart type obtenu avec la formulation détergente ne renfermant pas de latex.

$\sigma_2$  correspond à l'écart type obtenu avec la formulation détergente renfermant le latex (I).

La valeur de performance est donnée par l'équation  $-\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$

Les valeurs de performance obtenues sont les suivantes :

Formulation	(A)	(B)	(C)
$-\Delta\sigma$	3,5	4	4,5

Ces valeurs positives de  $-\Delta\sigma$  sont représentatives d'une propriété d'antifroissage apportée par la formulation détergente comprenant le latex selon l'invention.

**Exemple 2****Formulation de rinçage/adoucissage**

5

<b>Constituants</b>	<b>% en poids</b>
Tensioactif cationique : Chlorure de ditallowdimethylammonium	5 %
Parfum	1 %
HCl pour obtenir un pH = 3	0,2 %
Latex (I) ou (II) (% en sec)	2 %

09901679-071101

## REVENDECATIONS

1) Composition pour le soin du linge, caractérisée en ce qu'elle comprend des nanoparticules ou au moins un nanolatex d'au moins un polymère (P) non soluble dans les conditions d'usage en milieu aqueux ou humide de ladite composition.

2) Composition selon la revendication 1) caractérisée en ce que lesdites nanoparticules ou ledit nanolatex présentent une taille moyenne de particules de polymère de 10 à 500 nm, de préférence de 20 à 300 nm, tout particulièrement de 20 à 100 nm, encore plus particulièrement de 20 à 50 nm.

3) Composition selon la revendication 2) caractérisée en ce que ledit nanolatex présente un extrait sec de 10 à 50% en poids, de préférence de 20 à 40% en poids.

4) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme

- \* d'un solide ou d'une dispersion aqueuse concentrée, mis en contact avec le linge à traiter, après dilution dans l'eau ;
- \* d'une dispersion concentrée préalablement déposée sur le linge sec à traiter avant dilution dans l'eau ;
- \* d'une dispersion aqueuse à déposer directement sur le linge sec à traiter sans dilution ou d'un support solide comprenant lesdites particules ou ledit nanolatex, à appliquer directement sur le linge sec à traiter ;
- \* ou d'un support solide insoluble comprenant lesdites particules ou ledit nanolatex mis en contact directement avec le linge à traiter à l'état humide.

5) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,05 à 10% desdites particules ou dudit nanolatex exprimé en sec.

6) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisée en ce que ladite composition est

- une formulation détergente solide ou liquide comprenant de 0,05 à 5%, de préférence de 0,1 à 3% desdites particules ou dudit nanolatex, exprimé en sec, susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel ;

- une formulation rinçante et/ou adoucissante liquide comprenant de 0,05 à 3%, de préférence de 0,1 à 2% desdites particules ou dudit nanolatex, exprimé en sec, susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage et/ou d'adoucissage ;

5 - un matériau solide, textile notamment, comprenant de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% desdites particules ou dudit nanolatex, exprimé en sec, destiné à être mis en contact avec du linge humide dans un sèche-linge ;

- une formulation aqueuse de repassage comprenant de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% desdites particules ou dudit nanolatex, exprimé en sec

10 ;

- un additif de lavage comprenant de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% desdites particules ou dudit nanolatex, exprimé en sec, destiné à être déposé sur le linge sec préalablement à une opération de lavage à l'aide d'une formulation détergente contenant ou ne contenant pas lesdites particules ou ledit nanolatex.

15

7) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisée en ce que ledit polymère (P) comprend :

- des unités monomères (N) hydrophobes non chargées ou non-ionisables au pH d'usage de la composition de l'invention,

20

- éventuellement au moins une unité monomère (F) hydrophile choisie parmi les unités monomères

\* (F1) cationiques ou cationisables au pH d'usage de ladite composition,

\* (F2) amphotères au pH d'usage de ladite composition,

25

\* (F3) anioniques ou anionisables au pH d'usage de ladite composition,

\* (F4) non chargées ou non-ionisables, à caractère hydrophile, au pH d'usage de ladite composition,

\* ou leurs mélanges

- et éventuellement au moins une unité réticulante (R).

30

8) Composition selon la revendication 7), caractérisée en ce que lesdites unités monomères (N) et (F) dérivent de monomères  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés, et les éventuelles unités monomères (R) dérivent de monomères diéthyléniquement insaturés.

35

9) Composition selon la revendication 7) ou 8), caractérisée en ce que les unités hydrophobes (N) dérivent de monomères vinylaromatiques, d'alkylesters d'acides  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés, d'esters de vinyle

ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés, de nitriles  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés.

10) Composition selon l'une quelconque des revendications 7) à 9), caractérisée en ce que les unités hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables dérivent de N,N(dialkylamino $\omega$ alkyl)amides d'acides carboxyliques  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés, d'ainoesters  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés, de monomères précurseurs de fonctions amines primaires par hydrolyse.

11) Composition selon l'une quelconque des revendications 7) à 10), caractérisée en ce que les unités hydrophiles (F2) amphotères dérivent de la N,N-diméthyl-N-méthacryloyloxyéthyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium sulfobétaïne, la N,N-diméthyl-N-(2-méthacrylamidoéthyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium bêtaïne, la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolidium bêtaïne, la 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium bêtaïne, des dérivés de la réaction de quaternisation des N(dialkylamino $\omega$ alkyl)amides d'acides carboxyliques  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés ou des aminoesters  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés par un chloroacétate de métal alcalin ou de propane sultone.

12) Composition selon l'une quelconque des revendications 7) à 11), caractérisée en ce que les unités hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables dérivent des monomères  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés possédant au moins une fonction carboxylique, des monomères  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, des monomères  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, et leurs sels hydrosolubles, des monomères  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés précurseurs de fonction(s) carboxylate(s) par hydrolyse.

13) Composition selon l'une quelconque des revendications 7) à 12), caractérisée en ce que les unités hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables dérivent des hydroxyalkylesters d'acides  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés, des amides d'acides  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés, des monomères  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble, des monomères  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés précurseurs d'unités alcool vinylique ou de segments alcool polyvinylique par polymérisation puis hydrolyse, ou du méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle.

14) Composition selon l'une quelconque des revendications 7) à 13), caractérisée en ce que les unités réticulantes (R) dérivent du divinylbenzène, du diméthacrylate d'éthylène glycol, du méthacrylate d'allyle, du méthylène bis (acrylamide), du glyoxal bis (acrylamide).

15) Composition selon l'une quelconque des revendications 7) à 14), caractérisée en ce que le choix et les quantités relatives du ou des monomères dont dérivent la ou les unités (N), (F) et (R) du polymère (P) sont tels que ledit polymère (P) présente une température de transition vitreuse Tg de - 40°C à 150°C, de préférence de 0 à 100°C, tout particulièrement de 10 à 80°C, et reste insoluble dans les conditions d'usage de la composition de l'invention.

16) Composition selon l'une quelconque des revendications 7) à 15), caractérisée en ce que au moins 70% de la masse totale dudit polymère (P) est formée d'unité(s) hydrophobes (N) et en ce que, lorsqu'elles sont présentes, les unités hydrophiles (F) ne représentent pas plus de 30% de la masse totale du polymère (P) et les unités réticulantes (R) ne représentent pas plus de 20%, de préférence pas plus de 10%, tout particulièrement pas plus de 5% de la masse totale du polymère (P).

17) Composition selon la revendication 16), caractérisée en ce qu'elle comprend des particules ou au moins un nanolatex d'au moins un polymère (P1) non chargé ou non-ionisable comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- éventuellement au moins 1%, de préférence de 3 à 30% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables
- éventuellement pas plus de 20%, de préférence pas plus de 10% de son poids d'unités réticulantes (R) non chargées ou non-ionisables

18) Composition selon la revendication 17), caractérisée en ce que ladite composition est une formulation détergente, une formulation de rinçage et/ou d'adoucissage, un additif de séchage, une formulation aqueuse de repassage ou un additif de lavage.

19) Composition selon la revendication 16), caractérisée en ce qu'elle comprend des particules ou au moins un nanolatex d'au moins un polymère

(P2) présentant des unités anioniques ou anionisables et exempt d'unités cationiques ou cationisables, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 1% de son poids, de préférence de 3 à 30% de son poids, tout particulièrement de 1 à 20% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables
- éventuellement pas plus de 29% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables.

20) Composition selon la revendication 19), caractérisée en ce que ladite composition est une formulation détergente, un additif de séchage, une formulation aqueuse de repassage ou un additif de lavage.

21) Composition selon la revendication 16), caractérisée en ce qu'elle comprend des particules ou au moins un nanolatex d'au moins un polymère (P3) présentant des unités amphotères, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 0,1% de son poids, de préférence pas plus de 20% de son poids, tout particulièrement pas plus de 10 % de son poids d'unités monomères hydrophiles (F2) amphotères
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables

l'ensemble des unités monomères hydrophiles (F) représentant de préférence au moins 1% du poids du polymère (P3), et le rapport molaire des charges cationiques au charges anioniques allant de 1/99 à 80/20 selon l'utilisation recherchée de ladite composition.

22) Composition selon la revendication 21), caractérisée en ce que ladite composition est un additif de séchage ou une formulation aqueuse de repassage lorsque le rapport molaire des charges cationiques au charges anioniques va de 1/99 à 80/20.

23) Composition selon la revendication 21), caractérisée en ce que ladite composition est une formulation détergente, un additif de lavage, un additif de séchage, une formulation aqueuse de repassage, lorsque le rapport molaire

des charges cationiques au charges anioniques va de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50.

24) Composition selon la revendication 16), caractérisée en ce qu'elle comprend des particules ou au moins un nanolatex d'au moins un polymère (P4) présentant à la fois des unités cationiques ou cationisables et des unités anioniques ou anionisables, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- des unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables
- des unités monomères hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F2) amphotères
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables,

l'ensemble des unités monomères hydrophiles (F) représentant de préférence au moins 1% du poids du polymère (P4), et le rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques allant de 1/99 à 80/20 selon l'utilisation recherchée de ladite composition.

25) Composition selon la revendication 24), caractérisée en ce que ladite composition est un additif de séchage ou une formulation aqueuse de repassage lorsque le rapport molaire des charges cationiques au charges anioniques va de 1/99 à 80/20.

26) Composition selon la revendication 24), caractérisée en ce que ladite composition est une formulation détergente, un additif de lavage, un additif de séchage, une formulation aqueuse de repassage, lorsque le rapport molaire des charges cationiques au charges anioniques va de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50.

27) Composition selon la revendication 16), caractérisée en ce qu'elle comprend des particules ou au moins un nanolatex d'au moins un polymère (P5) présentant des unités cationiques ou cationisables et exempt d'unités anioniques ou anionisables, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 1% de son poids, de préférence de 3 à 30% de son poids, tout particulièrement de 1 à 10% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables

- éventuellement pas plus de 20% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables.

5 28) Composition selon la revendication 27), caractérisée en ce que ladite composition est une formulation détergente, une formulation de rinçage et/ou d'adoucissage, un additif de séchage, une formulation aqueuse de repassage ou un additif de lavage.

10 29) Procédé pour soigner le linge par traitement de ce dernier en milieu aqueux ou humide à l'aide de la composition faisant l'objet de l'une quelconque de revendications 1) à 28).

15 30) Utilisation, dans une composition pour le traitement du linge en milieu aqueux ou humide, de nanoparticules ou d'au moins un nanolatex de polymère (P) non soluble dans ledit milieu comme agent de soin pour le linge.

20 31) Utilisation selon la revendication 30), caractérisée en ce que lesdites nanoparticules ou ledit nanolatex protègent le linge de la dégradation physique ou chimique et/ou apporte des propriétés d'adoucissage et/ou d'antifroissage.

32) Utilisation selon la revendication 30) ou 31), caractérisée en ce que lesdites compositions de traitement et lesdites nanoparticules ou ledit nanolatex de polymère (P) font l'objet de l'une quelconque des revendications 2) à 28.

ABREGE DU CONTENU TECHNIQUE DE L'INVENTION

5

**COMPOSITION A BASE DE NANOPARTICULES OU DE NANOLATEX DE  
POLYMERES POUR LE SOIN DU LINGE**

10

Composition pour le soin du linge ("textile care") à base de coton notamment, comprenant des nanoparticules ou un nanolatex de polymère non soluble dans les conditions d'utilisation directe et/ou indirecte en milieu aqueux ou humide de ladite composition.

15

La composition peut être une formulation détergente solide ou liquide, une formulation rinçante et/ou adoucissante liquide, un additif de séchage mis en contact avec le linge humide dans un sèche-linge, une formulation aqueuse de repassage, un additif de lavage ("prespotter") déposé sur le linge sec préalablement à une opération de lavage.

20

0904579-074104